

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-012396

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
 // C08F220/04  
 C08F222/02  
 C08F290/06  
 C04B103:32

(21)Application number : 07-033399

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 22.02.1995

(72)Inventor : YAMATO FUJIO  
 KITAGAWA KAZUE  
 SATO HARUYUKI  
 FUJITA SHUICHI  
 SHIMODA MASARO

(30)Priority

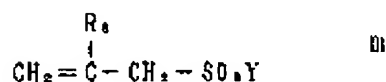
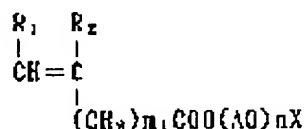
Priority number : 06 88486    Priority date : 26.04.1994    Priority country : JP

## (54) CONCRETE ADMIXTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve hardening time, to eliminate the delay of demolding time and to facilitate job schedule control by allowing an admixture to consist of a copolymer obtained by polymerizing a specific monomer and one or more kinds of monomers selected between two kinds of compounds.

CONSTITUTION: The copolymer having the weight-average molecular weight of 1000-500000 is obtained by polymerizing the monomer (a) of a dehydrogenation reaction product of a one terminal alkyl blocked polyalkylene glycol expressed by formula I (each of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> is hydrogen or methyl, M<sub>1</sub> is 0-2, AO is a 2-3C oxyalkylene, (n) is 50-100 and X is H or a 1-3C alkyl) with (metha)acrylic acid or a fatty acid, or an ethylene oxide or propylene oxide adduct (the mol number of adduct part is 50-100) to this dehydrogenation reaction product and one or more kinds of the monomers (b) selected from the compounds expressed by formula II and III (each of R<sub>3</sub>-R<sub>5</sub> is H, methyl or (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOM<sub>2</sub>, R<sub>6</sub> is H or methyl, each of M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> and Y is an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium and m<sub>2</sub> is 0-2) in the reaction unit of (a)/(b)=1/99-80/20 (mol ratio).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of



rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3126617

[Date of registration] 02.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12396

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C04B 24/26	識別記号 E A F H	庁内整理番号 8619-4J	F I	技術表示箇所
// C08F220/04	MLU			
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全7頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-33399	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月22日	(72) 発明者	倭 富士桜 和歌山県和歌山市江南129-4
(31) 優先権主張番号	特願平6-88486	(72) 発明者	北川 和重 和歌山県和歌山市栗427-1
(32) 優先日	平6(1994)4月26日	(72) 発明者	佐藤 治之 和歌山県和歌山市西浜1130
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )	(72) 発明者	藤田 修一 和歌山県和歌山市北島287-20
		(72) 発明者	下田 政朗 和歌山県和歌山市楠本1-87
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 コンクリート混和剤

(57) 【要約】

【目的】 セメントペースト、モルタル及びコンクリート等の水硬性組成物の流動性を発現させ、硬化時間を遅延させないコンクリート混和剤を提供する。

【構成】 アルキレンオキシド付加モル数が50~100であるポリアルキレングリコールエステル単量体(a)及び不飽和ジカルボン酸系化合物及びアシルスルホン酸系化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b)を重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤。

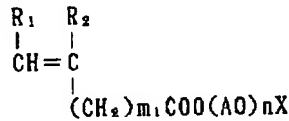
【効果】 仕上げ工程から型枠の脱型時間の遅れがなくなることから、工事スケジュールの管理が容易となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(A) で表される単量体(a) と下記の一般式(B) 及び(C) で表される化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b) とを重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤。

## 【化1】

## 一般式(A)



(式中、 $R_1, R_2$  : 水素、メチル基

$m_1$  : 0~2の整数

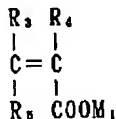
AO : 炭素数2~3のオキシアルキレン基

$n$  : 50~100の整数

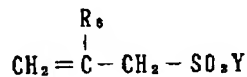
X : 水素又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

## 【化2】

## 一般式(B)



## 一般式(C)



(式中、 $R_3 \sim R_5$  : 水素、メチル基、 $(CH_2)_{m_2} COOM_2$

$R_5$  : 水素、メチル基

$M_1, M_2, Y$  : アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアルキルアンモニウム

$m_2$  : 0~2の整数

を表す。)

【請求項2】 共重合体を構成する単量体(a)、単量体(b)の反応単位が単量体(a)/単量体(b)=1/99~80/20(モル比)である請求項1記載のコンクリート混和剤。

【請求項3】 共重合体の平均分子量が、重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/標準物質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム/水系)で1,000~500,000である請求項1又は2記載のコンクリート混和剤。

【請求項4】 更に、公知のセメント混和剤を併用する請求項1~3の何れか1項に記載のコンクリート混和剤。

【請求項5】 併用する公知のセメント混和剤が、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、リグニンスルホン酸塩、フェノール・スルファニル酸塩ホルムアルデヒド縮合物、及び(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル共重合体塩の中から選ばれる1種以上である請求項4記載のコンクリート混和剤。

【請求項6】 一般式(A)において、 $n$ が60~90の整数

である請求項1~5の何れか1項に記載のコンクリート混和剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はコンクリート混和剤に関する。更に詳しくは、セメントペースト、モルタル及びコンクリート等の水硬性組成物の流動性を発現させ、硬化時間を遅延させないコンクリート混和剤に関するものである。

## 10 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 コンクリート混和剤の中で、流動効果の大きい代表的なものに、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物(以下ナフタレン系と称す)、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物(以下メラミン系と称す)、ポリカルボン酸塩(以下ポリカルボン酸系と称す)等の高性能減水剤と呼ばれているものがある。

【0003】 これらの混和剤はそれぞれ優れた特徴もある反面、問題点を有している。例えばナフタレン系やメラミン系は硬化特性に優れるものの流動保持性(スランプロスと称す)に問題点を有し、ポリカルボン酸系は硬化遅延が大きいという問題点を抱えている。

【0004】 近年、優れた流動性を発現するポリカルボン酸系の開発により、低添加量で分散性を得ることが可能となり、硬化遅延が改善されつつある。例えば、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系及び/又は不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合体類(特公昭59-18338号、特公平2-78978号、特公平2-7898号、特公平2-7901号、特公平2-11542号、特開平3-75252号、特開昭59-162163号)等の水溶性ビニル共重合体が挙げられる。

【0005】 しかしながら、これらのアルキレン鎖を持つポリカルボン酸系においても、添加量が多く必要な高強度領域においては解決されておらず、コンクリート打設面の仕上げ工程の遅れや型枠の脱型が大幅に遅れることから解決が望まれている。

【0006】 更に詳しくは、従来、オキシアルキレン基を有する水溶性ビニル共重合体の優れた分散機構はオキシアルキレン鎖のグラフト構造が立体障壁となり、粒子の付着を抑制する分散機構と推察されている。そして、このオキシアルキレン基について前述の共重合体特許はエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドのモル数を2~100モルと規定している。しかしながら、これらの公知特許の実施例においてはエチレンオキシドの23モル付加が上限(特公昭59-18338)であり23~100モルについては何ら言及されておらず、しかも、硬化遅延性とアルキレン基との関係については触れられていない。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、オキシアルキレン基の鎖長について種々検討した結果、ある特定



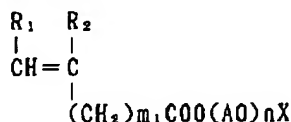
領域の鎖長(付加モル数50~100)範囲において、分散性はナフタレン系よりも優れ、硬化時間は従来のオキシアルキレン基を有する水溶性ビニル共重合体に比べ、飛躍的に改善されることを見出した。

【0008】即ち、本発明は、下記の一般式(A)で表される単量体(a)と下記の一般式(B)及び(C)で表される化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b)とを重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤に関する。

【0009】

【化3】

一般式(A)



【0010】(式中、 $R_1, R_2$  : 水素、メチル基

$m_1$  : 0~2の整数

AO : 炭素数2~3のオキシアルキレン基

$n$  : 50~100の整数

X : 水素又は炭素数1~3のアルキル基

を表す。)

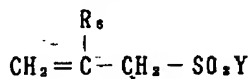
【0011】

【化4】

一般式(B)



一般式(C)



【0012】(式中、 $R_3 \sim R_5$  : 水素、メチル基、 $(CH_2)_m$  : COOM<sub>2</sub>

$R_6$  : 水素、メチル基

$M_1, M_2, Y$  : アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアルキルアンモニウム

$m_2$  : 0~2の整数

を表す。)本発明を凝結機構から考察すれば、オキシアルキレン基の鎖長が50~100モルの限定領域において、セメントの水和反応が阻害されることなく進行するものと考察される。即ち、オキシアルキレン基の鎖長が50モル未満の領域では、混和剤構造中のカルボキシル基量が多く、カルシウムキレートによる水和反応の遅れが生じ、また、オキシアルキレン基の鎖長が100モルを超えると、セメント表面に吸着した混和剤のオキシアルキレン基鎖部分に水が強く束縛され、セメントとの水和反応を阻害しているものと推察する。

【0013】更に、本発明においては、オキシアルキレン基の鎖長が60~90モルの範囲が特に硬化特性に優れるものである。

【0014】本発明において、一般式(A)で表される単量体(a)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、プロポキシポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物とのエステル化物や(メタ)アクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が用いられる。ポリアルキレングリコールの付加モル数が50~100好ましくは60~90であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0015】また、一般式(B)で表される化合物としては、アクリル酸系単量体として、アクリル酸、メタクリル酸及びクロトン酸、並びにこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等が挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸系単量体として、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸及びフマル酸、並びにこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等が使用される。

【0016】一般式(C)で表される化合物としては、アリルスルホン酸及びメタリルスルホン酸、並びにこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等が使用される。

【0017】本発明における共重合体を構成する単量体(a)、単量体(b)の反応単位が単量体(a)/単量体(b)=1/99~80/20(モル比)の範囲が特に硬化時間が早く、優れる。1/99よりも小さい場合、80/20よりも大きい場合は分散性が低下して好ましくない。

【0018】更に、本発明における共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体を反応させてもよい。例えば、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0019】本発明における重合体の製造方法は公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭59-162163号、特公平2-11542号、特公平2-7901号、特公平2-7897号公報等に記載の方法が挙げられる。

【0020】溶液重合に用いられる溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、脂肪族炭化水素、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。取扱いと反応設備から考慮すると水および炭素数1~4のアルコ

ールが好ましい。

【0021】水系の溶液重合には、アンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性重合開始剤が使用される。また、水系以外の溶液重合にはベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が重合開始剤として使用される。

【0022】尚、重合開始剤と併用して、亜硫酸水素ナトリウム、メルカプトエタノールやアミン化合物等を促進剤として使用することも可能であり、これら重合開始剤あるいは促進剤を適宜選択して用いることができる。

【0023】本発明における共重合体の重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸換算）は、1,000～500,000の範囲が良く、5,000～100,000の範囲がより分散性に好ましい。重量平均分子量が大きすぎると分散性が充分でなく、また、重量平均分子量が小さすぎるとスランプ保持性が低下傾向を示すことから、混和剤として用いることは適当ではない。

【0024】更に、本発明のコンクリート混和剤は公知のセメント混和剤と併用することが可能である。公知のセメント混和剤の一例を挙げれば、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物、リグニンスルホン酸塩、フェノール・スルファニル酸塩ホルムアルデヒド縮合物、及び（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体塩の中から選ばれる1種以上が挙げられる。添加量としては、セメントに対して0.01～0.5重量%（固形分）が好ましい。

【0025】また、本発明のコンクリート混和剤のコンクリートへの添加量はセメントに対して0.05～1.0重量%（固形分）が好ましく、0.1～0.5重量%（固形分）がより好ましい。

【0026】尚、本発明のコンクリート混和剤は公知の添加剤（材）と併用することができる。例えば、AE剤、AE減水剤、流動化剤、高性能減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤や珪砂、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が挙げられる。

【0027】さらに本発明のコンクリート混和剤は水硬性のセメント類を組成とするセメントペーストやモルタル、コンクリート等に添加するものであり、その内容について限定されるものではない。

#### 【0028】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の例における「%」は、特にことわりのない限り、「重量%」である。

【0029】重合に使用した単量体(a)の内容と記号及び単量体(a)の比較例の内容と記号を以下に示す。但し、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを

表す。

〈単量体(a)の内容〉

A-1：メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（EO付加モル数=53）

A-2：メトキシポリエチレングリコールアクリル酸エステル（EO付加モル数=75）

A-3：メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（EO付加モル数=95）

A-4：アクリル酸EO付加物（EO付加モル数=60）

A-5：アクリル酸PO・EO付加物（PO付加モル数=5、EO付加モル数=70のブロック付加物）

A-6：アクリル酸PO・EO付加物（PO付加モル数=10、EO付加モル数=60のランダム付加物）

A-7：メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（EO付加モル数=90）

〈単量体(a)の比較例の内容〉

A-8：メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（EO付加モル数=23）

A-9：メトキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル（EO付加モル数=122）

以下に共重合体の製造例を示す。

製造例1（混和剤の記号A B-1）

攪拌機付き反応容器に水70モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで升温した。A-1を0.7モル、メタクリル酸を0.3モル（モル比=3/7）、水を30モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール6gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に升温して、35%過酸化水素18gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.21モルを加えて中和、分子量25,000の共重合体を得た。

【0030】製造例2（混和剤の記号A B-2）

攪拌機付き反応容器に水30モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで升温した。A-2を0.3モル、アクリル酸ナトリウムを0.7モル（モル比=3/7）、水を15モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール5gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に升温して、35%過酸化水素15gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、10%水酸化ナトリウムを加えてpH8に調整し、分子量42,000の共重合体を得た。

【0031】製造例3（混和剤の記号A B-3）

攪拌機付き反応容器に水5モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで升温した。A-3

を0.02モル、マレイン酸モノナトリウムを0.98モル（モル比=2/98）、水を5モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素15gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、10%水酸化ナトリウムを加えてpH8に調整し、分子量55,000の共重合体を得た。

【0032】製造例4（混和剤の記号A B-4）

攪拌機付き反応容器に水20モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-4を0.2モル、アクリル酸を0.7モル、アリルスルホン酸0.1モル（モル比=2/7/1）、水を10モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール6gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素18gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.5モルを加えて中和、分子量9,500の共重合体を得た。

【0033】製造例5（混和剤の記号A B-5）

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-5を0.1モル、アクリル酸を0.8モル、メタリルスルホン酸0.1モル（モル比=1/8/1）、水を10モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール5gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素15gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.6モルを加えて中和、分子量14,000の共重合体を得た。

【0034】製造例6（混和剤の記号A B-6）

攪拌機付き反応容器に水70モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-6を0.3モル、メタクリル酸を0.7モル（モル比=3/7）、水を30モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール3gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素15gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.21モルを加えて中和、分子量95,000の共重合体を得た。

【0035】製造例7（混和剤の記号A B-7）

攪拌機付き反応容器に水80モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-7を0.3モル、メタクリル酸を0.7モル（モル比=3/7）、水を42モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール5gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素25gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.21モルを加えて中和、分子量57,000の共重合体を得た。

【0036】比較製造例8（混和剤の記号A B-8）

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-8を0.3モル、メタクリル酸を0.7モル（モル比=3/7）、水を10モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール6gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素18gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.21モルを加えて中和、分子量35,000の共重合体を得た。

【0037】比較製造例9（混和剤の記号A B-9）

攪拌機付き反応容器に水12モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-9を0.05モル、メタクリル酸を0.95モル（モル比=5/95）、水を10モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル及び2-メルカプトエタノール5gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素15gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.21モルを加えて中和、分子量65,000の共重合体を得た。

【0038】実施例に使用した公知のセメント混和剤の内容と記号を以下に示す。

混和剤の記号NS：ナフタレン系混和剤（マイテイ150；花王（株）製）

混和剤の記号MS：メラミン系混和剤（マイテイ150V-2；花王（株）製）

混和剤の記号AA：（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体塩（マイテイ2000WHZ；花王（株）製）。

【0039】〈コンクリート混和剤としての評価〉コンクリートの配合条件を表1に示す。

【0040】

【表1】

コンクリート配合と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		C	W	S	G
33.0	43.0	500	165	743	984
<b>使用材料</b> W : 水道水 C : 中央普通ポルトランドセメント 比重=3.16 S : 紀の川産川砂 比重=2.60 G : 宝塚産碎石 比重=2.63 s/a : 砂/砂+砂利 (容積率)					

【0041】コンクリートの製造は、表1に示すコンクリート配合により、材料と混和剤を傾胴ミキサーで 25rpm×3 分間混練りして調整した。流動性 (スランプ値) と硬化時間を測定した結果を表2に示す。尚、スランプ値はJIS-A1101 法に準じて測定し、コンクリートの硬化時間は、ASTM-C-403法に準じて測定した。

【0042】

【表2】

区 分	混和剤記号	添加量*1 (%)	スランプ値 (cm)	硬化時間 終結 (時間-分)
本 発 明 品	AB-1	0.2	19.0	8-10
	AB-2	0.2	20.5	7-14
	AB-3	0.2	20.0	8-22
	AB-4	0.2	20.5	7-10
	AB-5	0.2	19.0	7-05
	AB-6	0.2	18.5	7-20
	AB-7	0.2	19.0	7-40
	AB-2 +MS	0.15 0.05	17.5	7-35
	AB-2 +AA	0.18 0.02	19.5	7-25
比 較 品	AB-8	0.2	19.0	10-30
	AB-9	0.2	18.0	9-35
	NS	0.2	3.0	7-25
	MS	0.2	2.5	7-15
	AA	0.2	19.0	10-30

\*1 : セメントに対する固形分換算

【0043】〈評価結果〉表2で明らかなように、本発明のコンクリート混和剤は比較品に比べて流動性に優れ、硬化時間が早い。

【0044】

【発明の効果】本発明によるコンクリート混和剤をセメント組成物に添加すれば、仕上げ工程から型枠の脱型時間の遅れがなくなることから、工事スケジュールの管理が容易となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 222/02

290/06

C 0 4 B 103:32

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M R S

